

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-356369

(43)Date of publication of application : 13.12.2002

(51)Int.Cl.

C04B 35/46
H01L 41/187

(21)Application number : 2002-044613 (71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 21.02.2002 (72)Inventor : TSUKADA GAKUO
HIROSE MASAKAZU

(30)Priority

Priority number : 2001087190 Priority date : 26.03.2001 Priority country : JP

(54) PIEZOELECTRIC CERAMIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the deterioration of a piezoelectric property by a pyroelectric effect in a piezoelectric ceramic containing no lead, and excellent in the piezoelectric effect.

SOLUTION: The piezoelectric ceramics is a bismuth layer compound containing MTT (MTT is an element selected from among Sr, Ba and Ca), Ln (lanthanoid), Bi, Ti, O and Mn, and contains a $\text{MTTBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ type crystal. When the total amounts of MTT, Ln and Bi contents are shown by A, and the Ti content is shown by B, the atomic ratio A/B is $1.249 \leq A/B \leq 1.260$. When the Mn content is shown by C, the atomic percentage $100C/(A+B)$ of the piezoelectric ceramic is $0.396 \leq 100C/(A+B) \leq 1.060$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] MII (element with which MII is chosen from Sr, Ba, and calcium), Ln (lanthanoids), When are a bismuth stratified compound containing Bi, Ti, O, and Mn, it is electrostrictive ceramics including a $\text{MII Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ mold crystal, the sum total content of MII, Ln, and Bi is expressed with A and the content of Ti is expressed with B, Electrostrictive ceramics whose atomic ratio A/B is $1.249 \leq A/B \leq 1.260$ and whose atomic percent $100C/(A+B)$ is $0.396 \leq 100C/(A+B) \leq 1.060$ when the content of Mn is expressed with C.

[Claim 2] Electrostrictive ceramics of claim 1 which is $1.250 < A/B \leq 1.260$.

[Claim 3] Electrostrictive ceramics of claims 1 or 2 which are $x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.9$, and $0 \leq z \leq 1$ when the atomic ratio in MII is expressed with $\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{Ca}_z$.

[Claim 4] One electrostrictive ceramics of claims 1-3 whose atomic ratio $\text{Ln}/(\text{Ln}+\text{MII})$ is $0 < \text{Ln}/(\text{Ln}+\text{MII}) < 0.5$.

[Claim 5] One electrostrictive ceramics of claims 1-4 which convert into Y_2O_3 and Sc_2O_3 at least one sort of elements chosen from Y and Sc, respectively, and contain them under 0.3 mass % in total.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electrostrictive ceramics which it can be broad in fields, such as a resonator and a pressure sensor, and can be applied to them.

[0002]

[Description of the Prior Art] A piezo electric crystal is an ingredient which has the piezo-electric effect from which electric polarization changes, and the inverse piezoelectric effect which generates distortion by impressing electric field by receiving stress from the exterior. The piezo electric crystal is applied to the sensor for measuring a pressure and deformation, the resonator, the actuator, etc.

[0003] The great portion of piezoelectric material by which current utilization is carried out has the common ferroelectric which has perovskite structures, such as a PZT (PbZrO₃-PbTiO₃ solid solution) system of tetragonal system or a rhombohedral system, and PT (PbTiO₃) system of tetragonal system. And the correspondence to various demand characteristics is aimed at by adding various accessory constituents to these.

[0004] However, the piezoelectric material of a PZT system or PT system has many whose Curie point is about 300-350 degrees C in a practical presentation. On the other hand, since the processing temperature in the present soldering process is usually 230-250 degrees C, the piezoelectric material whose Curie point is about 300-350 degrees C tends to produce property degradation in a soldering process. And if the solder (lead-free soldering) which does not contain lead is put in practical use, the processing temperature in a soldering process will become still higher. Therefore, it is very important to make the Curie point of piezoelectric material high.

[0005] Moreover, since these lead system piezoelectric material contains volatile, very high lead oxide (PbO) in the large quantity (60 - 70 mass % extent) also at low temperature, it is not desirable from the field of an ecological standpoint and prevention of pollution. In case these lead system piezoelectric material is manufactured as the ceramics or a single crystal, heat treatment of baking, melting, etc. is unescapable, and when it thinks on industrial level, specifically, volatilization into the atmospheric air of the lead oxide which is a volatile component, and a diffusing capacity become very abundant. Moreover, although the lead oxide emitted in a manufacture phase is recoverable, when the lead oxide contained in the piezoelectric material paid for the commercial scene as an industrial product cannot be collected by the most in the present condition, and these are large and it is emitted into an environment, becoming the cause of a public nuisance is not avoided.

[0006] Although BaTiO₃ of the perovskite structure belonging to tetragonal system is well known as a piezoelectric material which does not contain lead at all, for example, since this has the Curie point as low as 120 degrees C, it is not practical. Moreover, although the TiO(Bi(1-x)^{1/2}Na^{1/2})₃-xNaNbO₃ solid solution of a perovskite structure is indicated by JP,9-100156,A, that to which the Curie point exceeds 370 degrees C is not indicated by this official report.

[0007] As a high piezo electric crystal of the Curie point, the bismuth stratified compound is known, for example. However, the bismuth stratified compound which does not contain lead at all has the problem that Q_{max} which becomes important is small, when applying to a resonator. Q_{max} is tan θ /tan θ _{max} when setting maximum of a phase angle to θ _{max}. That is, when X is made into a reactance and R is made as resistance, it is the maximum of Q between resonance frequency and antiresonant frequency ($=|X|/R$). An oscillation is stabilized, so that Q_{max} is large, and an oscillation

by the low battery is attained.

[0008] this invention persons have proposed the electrostrictive ceramics to which lead was not contained and Q_{max} added the lanthanoids to the SrBi₄Ti₄O₁₅ system presentation as a large bismuth stratified compound in the patent No. 3032761 official report.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] If a thermal shock is added to the electrostrictive ceramics by which polarization was carried out in order to show pyroelectricity, the charge accompanying a pyroelectric effect will generate electrostrictive ceramics. Since the electrostrictive ceramics of a SrBi₄Ti₄O₁₅ system presentation has comparatively high specific resistance, the charge generated according to the pyroelectric effect is hard to be canceled. Therefore, the electric field produced with this charge affect the sense of spontaneous polarization, and it is easy to produce degradation of a piezo-electric property, especially degradation of an electromechanical coupling coefficient (kt).

[0010] This invention aims at reducing degradation of the piezo-electric property by the pyroelectric effect in the electrostrictive ceramics which has the outstanding piezo-electric property, excluding lead.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is attained by this invention of following the (1) - (5).

(1) MII (element with which MII is chosen from Sr, Ba, and calcium), It is a bismuth stratified compound containing Ln (lanthanoids), Bi, Ti, O, and Mn. When it is electrostrictive ceramics including a MII₄Bi₄Ti₄O₁₅ mold crystal, the sum total content of MII, Ln, and Bi is expressed with A and the content of Ti is expressed with B, Electrostrictive ceramics whose atomic ratio A/B is $1.249 \leq A/B \leq 1.260$ and whose atomic percent $100C/(A+B)$ is $0.396 \leq 100C/(A+B) \leq 1.060$ when the content of Mn is expressed with C.

(2)

Electrostrictive ceramics of the above (1) which is $1.250 < A/B \leq 1.260$.

(3) The above (1) which is $x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.9$, and $0 \leq z \leq 1$ when the atomic ratio in MII is expressed with Sr_xBayCaz, or (2) electrostrictive ceramics.

(4) One electrostrictive ceramics of above-mentioned (1) - (3) whose atomic ratio $Ln/(Ln+MII)$ is $0 < Ln/(Ln+MII) < 0.5$.

(5) One electrostrictive ceramics of above-mentioned (1) - (4) which converts into Y₂O₃ and Sc₂O₃ at least one sort of elements chosen from Y and Sc, respectively, and contains them under 0.3 mass % in total.

[0012]

[Function and Effect] In the electrostrictive ceramics which added the lanthanoids oxide and the manganic acid ghost, percentage A/B of a metallic element and $100C/(A+B)$ are controlled by this invention as mentioned above to a MII₄Bi₄Ti₄O₁₅ system presentation. Thereby, the specific resistance of electrostrictive ceramics decreases. Therefore, as a result of canceling promptly the charge generated according to the pyroelectric effect, degradation of a piezo-electric property can be controlled.

[0013]

[Embodiment of the Invention] The electrostrictive ceramics of electrostrictive ceramics this invention is a bismuth stratified compound containing MII (element with which MII is chosen from Sr, Ba, and calcium), Ln (lanthanoids), Bi, Ti, O, and Mn, and is a multiple oxide including a MII₄Bi₄Ti₄O₁₅ mold crystal.

[0014] When the sum total content of MII, Ln, and Bi is expressed with A and the content of Ti is expressed with B, in the electrostrictive ceramics of this invention, atomic ratio A/B is $1.249 \leq A/B \leq 1.260$, is $1.250 < A/B \leq 1.260$ preferably, and is $1.251 \leq A/B \leq 1.260$ more preferably. Specific resistance will become high if A/B is too small. On the other hand, if A/B is too large, specific resistance will become low too much and polarization will become difficult.

[0015] When the atomic ratio in MII is expressed with Sr_xBayCaz, it is desirable that it is $x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.9$, and $0 \leq z \leq 1$. If the ratio y of Ba occupied to MII becomes high too much, it will become easy to fuse electrostrictive ceramics at the time of baking.

[0016] The electrostrictive ceramics of this invention contains a lanthanoids oxide in order to raise Q_{max} . They are La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu, among these, at least one sort of a lanthanoids of La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, and Yb is desirable, and its La is the most desirable. When a lanthanoids is expressed with Ln, atomic ratio $Ln/(Ln+MII)$ is $0 < Ln/(Ln+MII) < 0.5$, and is $0.03 \leq Ln/(Ln+MII) \leq 0.3$ preferably. Q_{max} will become rather low if $Ln/(Ln+MII)$ is too large. It is thought that the improvement in Q_{max} by addition of Ln oxide is based on improvement in a degree of sintering.

[0017] Moreover, the electrostrictive ceramics of this invention contains Mn oxide in order to raise Q_{max} . By carrying out compound addition of Mn oxide and the Ln oxide, Q_{max} improves remarkably. However, if there are too many contents of Mn oxide, specific resistance will become low and polarization processing will become difficult. On the other hand, if there are too few contents of Mn oxide, specific resistance will become high and effectiveness of this invention will not be realized. Therefore, when the content of Mn is expressed with C, in this invention, atomic percent $100C/(A+B)$ is set to $0.396 \leq 100C/(A+B) \leq 1.060$, and it is preferably referred to as $0.532 \leq 100C/(A+B) \leq 0.994$.

[0018] In addition, atomic ratio A/B and atomic percent $100C/(A+B)$ can be measured by X-ray fluorescence.

[0019] If Y oxide and/or Sc oxide are made to contain in this invention, the specific resistance of electrostrictive ceramics can be decreased further and degradation of the piezo-electric property by the pyroelectric effect can be reduced further. The sum total content of both the oxides for which converted Y oxide into Y_2O_3 , converted Sc oxide into Sc_2O_3 , respectively, and it asked is below 0.2 mass % more preferably under 0.3 mass %. If there are too many these sum total contents, specific resistance will become low too much and polarization will become difficult. It is desirable to, carry out the above-mentioned sum total content to more than 0.05 mass % on the other hand, in order to fully demonstrate the specific resistance reduction effectiveness.

[0020] In addition, by containing Y oxide with Ln oxide, the temperature characteristic of resonance frequency improves and Q_{max} large moreover enough is obtained.

[0021] Moreover, Q_{max} can be raised also by making Co oxide contain. In order to fully demonstrate the improvement effectiveness in Q_{max} , it is desirable to carry out the content of CoO conversion to more than 0.1 mass %. However, if there are too many contents of Co oxide, specific resistance will become large and polarization will become difficult. Therefore, the content of CoO conversion is preferably made under into 0.7 mass %, and is more preferably made below into 0.5 mass %.

[0022] Although it is desirable to consist of this crystal substantially including the $MII Bi_4 Ti_4 O_{15}$ mold crystal which is a bismuth stratified compound as for the electrostrictive ceramics of this invention, even if not completely homogeneous, it may contain the unusual appearance, for example. Although it is thought that Ln has mainly permuted the MII site of a $MII Bi_4 Ti_4 O_{15}$ mold crystal in this electrostrictive ceramics, the part may permute other sites and the part may exist in the grain boundary.

[0023] As $a \geq 0$, generally $(MII_1 - aLn_a)$, it is good, and the thing by which MnO was added to the presentation of the $4O Bi_4 Ti_{15}$ neighborhood, then when it contains Co oxide, as for the presentation by the whole electrostrictive ceramics of this invention, CoO shall just be further added to this. However, as long as it is in limited within the limits which A/B described above, the ratio of MII+Ln to Ti and the ratio of Bi to Ti may be shifted from stoichiometric composition about $\pm 5\%$, for example. For example, it is possible to make Q_{max} higher by making the ratio of Bi to Ti higher. Moreover, the amount of oxygen may also change according to a valence, an oxygen defect, etc. of a metallic element.

[0024] Moreover, although Pb oxide, Cr oxide, Fe oxide, etc. may contain as an impurity thru/or a minute amount additive in the electrostrictive ceramics of this invention, the content of these oxides is converted into the oxide of stoichiometric composition, such as PbO , Cr_2O_3 , and Fe_2O_3 , it is desirable that it is below the whole 0.5 mass %, respectively, and it is more desirable [a content] that it is below 0.5 mass % also in the sum total of these oxides. When there are too many contents of these oxides, a piezo-electric property may be spoiled. In addition, although it is most desirable that Pb is not contained in electrostrictive ceramics, it will be substantially satisfactory if it is a

content below 0.5 mass % extent.

[0025] The crystal grain of the electrostrictive ceramics of this invention does not have fusiform, and is needlelike. Although especially the diameter of average crystal grain is not limited, in the direction of a major axis, 1-10 micrometers is 3-5 micrometers more preferably.

[0026] The Curie point of the electrostrictive ceramics of the above-mentioned presentation is easy to be able to consider as at least 380 degrees C or more, and to consider as 430 degrees C or more.

[0027] The electrostrictive ceramics of this invention is suitable for a resonator, a high-temperature-service sensor, etc. Especially the mode used is not limited, for example, any modes, such as thickness longitudinal oscillation and thickness skid vibration, are available.

[0028] An example of the manufacture approach, next the method of manufacturing the electrostrictive ceramics of this invention is explained.

[0029] First, as a start raw material, an oxide or the compound which may change to an oxide by baking, for example, a carbonate, a hydroxide, an oxalate, a nitrate, etc. specifically prepare the powder of MgCO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , La_2O_3 , MnO_2 , and MnCO_3 grade, and carry out wet blending of these with a ball mill etc.

[0030] Subsequently, temporary quenching is carried out. In addition, temporary shaping is usually carried out before temporary quenching. 700-1000 degrees C of temporary-quenching temperature are 750-850 degrees C more preferably. If temporary-quenching temperature is too low, a chemical reaction will not fully be completed but will become inadequate [temporary quenching]. On the other hand, subsequent grinding becomes difficult in order that a temporary Plastic solid may begin to sinter, if temporary-quenching temperature is too high. Although especially temporary-quenching time amount is not limited, considering as 1 - 3 hours is usually desirable.

[0031] The obtained temporary-quenching object is slurred and wet grinding is carried out using a ball mill etc. Although especially the mean particle diameter of the powder obtained by this grinding is not limited, when the ease of carrying out of subsequent shaping is taken into consideration, it is desirable to be referred to as about 1-5 micrometers.

[0032] The powder of a temporary-quenching object is dried after wet grinding, after carrying out small quantity (4 - 8 mass % extent) addition of the water at a dry matter, press forming is carried out by the pressure of 100 - 400MPa extent, and a Plastic solid is acquired. Under the present circumstances, binders, such as polyvinyl alcohol, may be added.

[0033] Subsequently, a Plastic solid is calcinated and electrostrictive ceramics is obtained. Burning temperature is preferably chosen from the range of 1100-1250 degrees C, and makes firing time preferably about 1 - 5 hours. Baking may be performed in atmospheric air and you may carry out in the ambient atmosphere where oxygen tension is lower than the inside of atmospheric air, a high ambient atmosphere, or a pure oxygen ambient atmosphere.

[0034] Polarization processing is performed after baking. although what is necessary is just to determine the conditions of polarization processing suitably according to the presentation of electrostrictive ceramics -- usually -- polarization temperature -- 150-250 degrees C and polarization time amount -- for 1 - 30 minutes, and polarization electric field -- 1.1 or more times of a coercive electric field -- desirable -- 1.5 or more times -- then, it is good.

[0035]

[Example] In the one or less-example procedure, the electrostrictive ceramics sample shown in Table 1 and 2 was produced.

[0036] as a start raw material -- SrCO_3 , Bi_2O_3 , and TiO_2 and La_2 -- it blended so that the last presentation might serve as the $4\text{OBi}(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_4\text{Ti}_{15}$ neighborhood in each powder of O_3 and MnCO_3 and MnO might be contained, and wet blending was carried out for 10 hours with the ball mill which used the zirconia ball in pure water.

[0037] Subsequently, mixture was fully dried, and after carrying out press forming, temporary quenching was carried out at 800 degrees C for 2 hours. After the ball mill ground the obtained temporary-quenching object, it dried, and the binder (polyvinyl alcohol) was added and corned. The load of 294MPa(s) was added using the 1 shaft press-forming machine, and the obtained granulation powder was fabricated with a thickness of about 1.5mm in the shape of sheet metal. After heat-treating to the acquired Plastic solid and volatilizing a binder, it calcinated at 1230 degrees C for 4 hours.

[0038] Next, the element content of each sintered compact was measured by X-ray fluorescence. It asked for above mentioned A/B and 100C/(A+B) from this measurement result. A result is shown in Table 1 and 2.

[0039] Next, lap polish of the sintered compact was carried out until it became 500 micrometers in thickness, and further, it cut so that a flat-surface dimension might be set to 15mmx15mm.

[0040] Next, Cu electrode was formed in both sides of a sintered compact by vacuum evaporation, and specific resistance was measured. Since the specific resistance in the room temperature of the above-mentioned sintered compact is about 1012ohmcm, a current hardly flows in the case of measurement, but the accuracy of measurement becomes low. Therefore, in this example, specific resistance was measured all over the 250-degree C silicone oil bath.

[0041] Subsequently, all over the 250-degree C silicone oil bath, the electric field more than 1.5xEC (MV/m) were impressed to the sintered compact for 1 minute, polarization processing was performed, and the electrostrictive ceramics sample was obtained. In addition, Above EC is the coercive electric field of each sintered compact in 250 degrees C.

[0042] Subsequently, after removing Cu electrode, lap polish of each sample was carried out, and sheet metal with a thickness of 435 micrometers was obtained. Ag electrode was formed in both sides of this sheet metal by vacuum evaporation, measurement by impedance analyzer HP4194 made from Hewlett Packard A was performed, and it asked for the thickness lengthwise direction electromechanical coupling coefficient (kt) using the resonance antiresonance method. In addition, kt was computed by the following type.

[0043]

[Equation 1]

$$k_t^2 = (\pi/2) \times (f_r/f_a) \times \tan\{(\pi/2) \times (\Delta f/f_a)\}$$

fr:共振周波数、fa:反共振周波数、Δf:fa-fr

[0044] Subsequently, the spalling test put to a -40-85-degree C ambient atmosphere by a unit of 88 times by turns, respectively was performed to each sample. After this spalling test, the electromechanical coupling coefficient (kt) was measured again.

[0045] The electromechanical coupling coefficient after kt0 and a spalling test was set to kt1 for the electromechanical coupling coefficient before a spalling test, and the rate-of-change **kt was calculated by **kt=(kt1-kt0)/kt0. A result is shown in Table 1 and 2.

[0046]

[Table 1]

表 1

サンプル No.	A / B	100C / (A+B)	比抵抗 (×10 ⁸ Ωcm)	Δk _t (%)
101(比較)	1.265*	0.659	0.100	分極不可
102	1.260	0.663	1.00	-0.051
103	1.256	0.663	4.47	-0.088
104	1.254	0.660	6.97	-1.45
105	1.253	0.661	14.4	-2.09
106	1.251	0.658	19.9	-6.19
107	1.249	0.662	24.8	-9.84
108(比較)	1.245*	0.663	32.0	-13.47
109(比較)	1.242*	0.662	31.5	-18.91
110(比較)	1.240*	0.662	34.4	-13.70

* : 限定範囲外

[0047]

[Table 2]

表 2

サンプル No.	A / B	100C / (A+B)	比抵抗 ($\times 10^8 \Omega \text{cm}$)	Δk_t (%)
201(比較)	1.254	0.159*	56.7	-24.5
202	1.254	0.532	12.8	-1.67
203	1.254	0.594	9.74	-0.76
204	1.254	0.718	5.35	0.34
205	1.254	0.780	1.77	0.57
206	1.254	0.842	1.24	0.51
207	1.254	0.917	1.79	0.98
208(比較)	1.254	1.526*	0.091	分極不可

* : 限定範囲外

[0048] The effectiveness of this invention is clear from Table 1 and 2. That is, by making the presentation of a sample into within the limits limited by this invention, specific resistance becomes low, consequently the absolute value of Δk_t is held down low.

[0049] In addition, in each sample shown in Table 1 and 2, the Curie point was 500 degrees C or more, and Q_{max} in the 3rd higher-harmonic mode of thickness longitudinal oscillation was ten or more. Moreover, the Curie point did not change with spalling tests. Moreover, when each sample was analyzed by powder X-ray diffractometry, having a single phase of a $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ mold crystal was checked.

[0050] It blended so that the last presentation might serve as the $4\text{OBi}(\text{calcium}0.9\text{La}0.1)\text{Ti}_{15}$ neighborhood in each powder of CaCO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , La_2O_3 , and MnCO_3 and MnO might be contained as an example 2 start raw material. Moreover, burning temperature was made into 1200 degrees C. Moreover, polarization conditions were made into 150 degrees C, 16kV /, and 1000 seconds mm. Conditions other than these presupposed that it is the same as that of an example 1, and produced the sample. The measurement same about these samples as an example 1 was performed. A result is shown in Table 3.

[0051]

[Table 3]

表 3

サンプル No.	A / B	100C / (A+B)	比抵抗 ($\times 10^8 \Omega \text{cm}$)	Δk_t (%)
301	1.253	0.765	15	-4.79
302	1.253	0.892	5.8	-1.27

[0052] Table 3 shows that this invention is effective, also when Element MII is calcium.

[0053] In each sample shown in Table 3, the Curie point was 500 degrees C or more, and Q_{max} in the 3rd higher-harmonic mode of thickness longitudinal oscillation was 15 or more. Moreover, the Curie point did not change with spalling tests. Moreover, when each sample was analyzed by powder X-ray diffractometry, having a single phase of a $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ mold crystal was checked.

[0054] It blended so that the last presentation might serve as the $4\text{OBi}(\text{calcium}0.9\text{La}0.1)\text{Ti}_{15}$ neighborhood in each powder of CaCO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , La_2O_3 , MnCO_3 , and Y_2O_3 and MnO and Y_2O_3 might be contained as an example 3 start raw material. Conditions other than this presupposed that it is the same as that of an example 2, and produced the sample. The measurement same about these samples as an example 1 was performed. A result is shown in Table 4. In addition, 2OY_3 content is also shown in Table 4.

[0055]

[Table 4]

表 4

サンプル No.	A / B	100C / (A+B)	Y ₂ O ₃ (質量%)	比抵抗 ($\times 10^8 \Omega \text{cm}$)	Δk_t (%)
401	1.253	0.765	0.1	13	-4.34
402	1.253	0.892	0.1	5.1	-0.88
403	1.253	0.892	0.2	4.0	-0.72

[0056] Table 4 shows that specific resistance becomes still lower by 2OY3 addition, consequently the absolute value of k_t is held down lower. In addition, when it changed to a part of Y2Oat least 3 and Sc 2O3 was used, specific resistance reduction and the absolute value fall of k_t were accepted.

[0057] In each sample shown in Table 4, the Curie point was 500 degrees C or more, and Qmax in the 3rd higher-harmonic mode of thickness longitudinal oscillation was 16 or more. Moreover, the Curie point did not change with spalling tests. Moreover, when each sample was analyzed by powder X-ray diffractometry, having a single phase of a CaBi4Ti4O15 mold crystal was checked.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-356369

(43)Date of publication of application : 13.12.2002

(51)Int.Cl.

C04B 35/46
H01L 41/187

(21)Application number : 2002-044613

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 21.02.2002

(72)Inventor : TSUKADA GAKUO
HIROSE MASAKAZU

(30)Priority

Priority number : 2001087190 Priority date : 26.03.2001 Priority country : JP

(54) PIEZOELECTRIC CERAMIC

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the deterioration of a piezoelectric property by a pyroelectric effect in a piezoelectric ceramic containing no lead, and excellent in the piezoelectric effect.

SOLUTION: The piezoelectric ceramics is a bismuth layer compound containing MTT (MTT is an element selected from among Sr, Ba and Ca), Ln (lanthanoid), Bi, Ti, O and Mn, and contains a $\text{MTTBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ type crystal. When the total amounts of MTT, Ln and Bi contents are shown by A, and the Ti content is shown by B, the atomic ratio A/B is $1.249 \leq A/B \leq 1.260$. When the Mn content is shown by C, the atomic percentage $100C/(A+B)$ of the piezoelectric ceramic is $0.396 \leq 100C/(A+B) \leq 1.060$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-356369
(P2002-356369A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	J 4 G 0 3 1
H 0 1 L 41/187		H 0 1 L 41/18	1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-44613 (P2002-44613)
(22) 出願日 平成14年2月21日 (2002. 2. 21)
(31) 優先権主張番号 特願2001-87190 (P2001-87190)
(32) 優先日 平成13年3月26日 (2001. 3. 26)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003067
ティーディーケー株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(72) 発明者 塚田 岳夫
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内
(72) 発明者 廣瀬 正和
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内
(74) 代理人 100082865
弁理士 石井 陽一
Fターム (参考) 4G031 AA04 AA05 AA06 AA07 AA08
AA09 AA11 AA35 BA10 BA11

(54) 【発明の名称】 圧電セラミックス

(57) 【要約】

【課題】 鉛を含まず、かつ、優れた圧電特性を有する圧電セラミックスにおいて、焦電効果による圧電特性の劣化を低減する。

【解決手段】 M^{1+} (M^{1+} は Sr、Ba および Ca から選択される元素)、Ln (ランタノイド)、Bi、Ti、O および Mn を含有するヒスマス層状化合物であり、 $M^{1+}Bi_4Ti_4O_{18}$ 型結晶を含む圧電セラミックスであって、 M^{1+} 、Ln および Bi の合計含有量を A で表し、Ti の含有量を B で表したとき、原子比 A/B が $1.249 \leq A/B \leq 1.260$ であり、Mn の含有量を C で表したとき、原子百分率 $100C/(A+B)$ が $0.396 \leq 100C/(A+B) \leq 1.060$ である圧電セラミックス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 M^{1+} (M^{1+} はSr、BaおよびCaから選択される元素)、Ln (ランタノイド)、Bi、Ti、OおよびMnを含有するピスマス層状化合物であり、 $M^{1+}Bi_4Ti_4O_{12}$ 型結晶を含む圧電セラミックスであって、

M^{1+} 、LnおよびBiの合計含有量をAで表し、Tiの含有量をBで表したとき、原子比A/Bが

$$1.249 \leq A/B \leq 1.260$$

であり、

Mnの含有量をCで表したとき、原子百分率100C/(A+B)が

$$0.396 \leq 100C/(A+B) \leq 1.060$$

である圧電セラミックス。

【請求項2】 $1.250 < A/B \leq 1.260$

である請求項1の圧電セラミックス。

【請求項3】 M^{1+} 中の原子比をSr、Ba、Caで表したとき、

$$x+y+z=1,$$

$$0 \leq x \leq 1,$$

$$0 \leq y \leq 0.9,$$

$$0 \leq z \leq 1$$

である請求項1または2の圧電セラミックス。

【請求項4】 原子比Ln/(Ln+ M^{1+})が

$$0 < Ln/(Ln+M^{1+}) < 0.5$$

である請求項1～3のいずれかの圧電セラミックス。

【請求項5】 YおよびScから選択される少なくとも1種の元素を、それぞれ Y_2O_3 および Sc_2O_3 に換算して合計で0.3質量%未満含有する請求項1～4のいずれかの圧電セラミックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レゾネータ、圧力センサ等の分野に幅広く応用可能な圧電セラミックスに関する。

【0002】

【従来の技術】圧電体は、外部から応力を受けることによって電気分極が変化する圧電効果と、電界を印加することにより歪みを生ずる逆圧電効果とを有する材料である。圧電体は、圧力や変形を測定するためのセンサ、レゾネータ、アクチュエータなどに応用されている。

【0003】現在実用化されている圧電材料の大部分は、正方晶系または菱面体晶系のPZT ($PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ 固溶体) 系や、正方晶系のPT ($PbTiO_3$) 系などのペロブスカイト構造を有する強誘電体が一一般的である。そして、これらに様々な副成分を添加することにより、様々な要求特性への対応がはかられている。

【0004】しかし、PZT系やPT系の圧電材料は、実用的な組成ではキュリー点が300～350℃程度の

ものが多い。これに対し現在のはんだ付け工程における処理温度は、通常、230～250℃なので、キュリー点が300～350℃程度の圧電材料ははんだ付け工程において特性劣化を生じやすい。しかも、鉛を含まないはんだ(鉛フリーはんだ)が実用化されると、はんだ付け工程における処理温度はさらに高くなる。したがって、圧電材料のキュリー点を高くすることは極めて重要である。

【0005】また、これら鉛系圧電材料は、低温でも揮発性の極めて高い酸化鉛(PbO)を多量(60～70質量%程度)に含んでいるため、生態学的な見地および公害防止の面からも好ましくない。具体的には、これら鉛系圧電材料をセラミックスや単結晶として製造する際には、焼成、溶融等の熱処理が不可避であり、工業レベルで考えた場合、揮発性成分である酸化鉛の大気中への揮発、拡散量は極めて多量となる。また、製造段階で放出される酸化鉛は回収可能であるが、工業製品として市場に出された圧電材料に含有される酸化鉛は、現状ではその殆どが回収不能であり、これらが広く環境中に放出された場合、公害の原因となることは避けられない。

【0006】鉛を全く含有しない圧電材料としては、例えば、正方晶系に属するペロブスカイト構造の $BaTiO_3$ がよく知られているが、これはキュリー点が120℃と低いため、実用的ではない。また、特開平9-100156号公報には、ペロブスカイト構造の $(1-x)(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3-xNaNbO_3$ 固溶体が記載されているが、同公報にはキュリー点が370℃を超えるものは記載されていない。

【0007】キュリー点の高い圧電体としては、例えばピスマス層状化合物が知られている。しかし、鉛を全く含有しないピスマス層状化合物は、レゾネータに適用する場合に重要となる Q_{max} が小さいという問題がある。 Q_{max} とは、位相角の最大値を θ_{max} としたときの $\tan \theta_{max}$ である。すなわち、Xをリアクタンス、Rをレジスタンスとしたとき、共振周波数と反共振周波数との間における $Q(=|X|/R)$ の最大値である。 Q_{max} が大きいほど発振が安定し、また、低電圧での発振が可能となる。

【0008】本発明者らは、特許第3032761号公報において、鉛を含有せず、かつ、 Q_{max} が大きいピスマス層状化合物として、 $SrBi_4Ti_4O_{12}$ 系組成にランタノイドを添加した圧電セラミックスを提案している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】圧電セラミックスは焦電性を示すため、分極された圧電セラミックスに対して熱衝撃が加わると、焦電効果に伴う電荷が発生する。 $SrBi_4Ti_4O_{12}$ 系組成の圧電セラミックスは比抵抗が比較的高いため、焦電効果によって発生した電荷が解消されにくい。そのため、この電荷によって生じる電界が

とする。

【0018】なお、原子比A/Bおよび原子百分率100C/(A+B)は、蛍光X線分析により測定することができる。

【0019】本発明においてY酸化物および/またはSc酸化物を含有させれば、圧電セラミックスの比抵抗をさらに減少させることができ、焦電効果による圧電特性の劣化をさらに低減できる。Y酸化物を Y_2O_3 に、Sc酸化物を Sc_2O_3 にそれぞれ換算して求めた両酸化物の合計含有量は、好ましくは0.3質量%未満、より好ましくは0.2質量%以下である。この合計含有量が多すぎると、比抵抗が低くなりすぎて分極が困難となる。一方、比抵抗低減効果を十分に発揮させるためには、上記合計含有量を0.05質量%以上とすることが好ましい。

【0020】なお、Y酸化物をLn酸化物と共に含有することにより、共振周波数の温度特性が向上し、しかも、十分に大きい Q_{max} が得られる。

【0021】また、Co酸化物を含有させることによっても Q_{max} を向上させることができる。 Q_{max} 向上効果を十分に発揮させるためには、CoO換算の含有量を0.1質量%以上とすることが好ましい。ただし、Co酸化物の含有量が多すぎると、比抵抗が大きくなって分極が難しくなる。そのため、CoO換算の含有量は、好ましくは0.7質量%未満とし、より好ましくは0.5質量%以下とする。

【0022】本発明の圧電セラミックスは、ピスマス層状化合物である $M^{1+}Bi,Ti,O_3$ 型結晶を含み、実質的にこの結晶から構成されていることが好ましいが、完全に均質でなくても、例えば異相を含んでいてもよい。この圧電セラミックス中において、Lnは $M^{1+}Bi,Ti,O_3$ 型結晶の M^{1+} サイトを主に置換していると考えられるが、一部が他のサイトを置換していてもよく、また、一部が結晶粒界に存在していてもよい。

【0023】本発明の圧電セラミックスの全体組成は、 $a \geq 0$ として、一般に $(M^{1+}_{1-x}Ln_x)Bi,Ti,O_3$ 、付近の組成にMnOが付加されたものとすればよく、Co酸化物を含有する場合には、これにさらにCoOが付加されたものとすればよい。ただし、A/Bが前記した限定範囲内にある限り、例えばTiに対する $M^{1+}+Ln$ の比率やTiに対するBiの比率が、化学量論組成から $\pm 5\%$ 程度ずれていてもよい。例えば、Tiに対するBiの比率をより高くすることで、 Q_{max} をより高くすることが可能である。また、酸素量も、金属元素の価数や酸素欠陥などに応じて変化し得る。

【0024】また、本発明の圧電セラミックスには、不純物ないし微量添加物としてPb酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物等が含有されていてもよいが、これらの酸化物の含有量は、 PbO 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 などの化学量論組成の酸化物に換算してそれぞれ全体の0.5質量

%以下であることが好ましく、これらの酸化物の合計でも0.5質量%以下であることがより好ましい。これらの酸化物の含有量が多すぎると、圧電特性が損なわれることがある。なお、圧電セラミックス中にはPbが含まれないことが最も好ましいが、0.5質量%程度以下の含有量であれば実質的に問題はない。

【0025】本発明の圧電セラミックスの結晶粒は、紡錘状ないし針状である。その平均結晶粒径は特に限定されないが、長軸方向において、好ましくは $1 \sim 10 \mu m$ 、より好ましくは $3 \sim 5 \mu m$ である。

【0026】上記組成の圧電セラミックスのキュリー点は、少なくとも $380^\circ C$ 以上とすることができ、 $430^\circ C$ 以上とすることも容易である。

【0027】本発明の圧電セラミックスは、レゾネータ、高温用センサ等に好適である。使用モードは特に限定されず、例えば厚み縦振動や厚みすべり振動等のいずれのモードも利用可能である。

【0028】製造方法

次に、本発明の圧電セラミックスを製造する方法の一例を説明する。

【0029】まず、出発原料として、酸化物、または、焼成により酸化物に変わりうる化合物、例えば、炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩等、具体的には $M^{1+}CO_3$ 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 La_2O_3 、 MnO_2 、 $MnCO_3$ 等の粉末を用意し、これらをボールミル等により湿式混合する。

【0030】次いで仮焼する。なお、通常、仮焼前に仮成形する。仮焼温度は、好ましくは $700 \sim 1000^\circ C$ 、より好ましくは $750 \sim 850^\circ C$ である。仮焼温度が低すぎると、化学反応が十分に終了せず、仮焼が不十分となる。一方、仮焼温度が高すぎると、仮成形体が焼結し始めるため、その後の粉碎が困難となる。仮焼時間は特に限定されないが、通常、 $1 \sim 3$ 時間とすることが好ましい。

【0031】得られた仮焼物をスラリー化し、ボールミル等を用いて湿式粉碎する。この粉碎により得られる粉末の平均粒径は特に限定されないが、その後の成形のしやすさを考慮すると、 $1 \sim 5 \mu m$ 程度とすることが好ましい。

【0032】湿式粉碎後、仮焼物の粉末を乾燥し、乾燥物に水を少量（ $4 \sim 8$ 質量%程度）添加した後、 $100 \sim 400 MPa$ 程度の圧力でプレス成形して、成形体を得る。この際、ポリビニルアルコール等のバインダを添加してもよい。

【0033】次いで、成形体を焼成し、圧電セラミックスを得る。焼成温度は好ましくは $1100 \sim 1250^\circ C$ の範囲から選択し、焼成時間は好ましくは $1 \sim 5$ 時間程度とする。焼成は大気中で行ってもよく、大気中よりも酸素分圧の低い雰囲気や高い雰囲気、あるいは純酸素雰囲気中で行ってもよい。

とする。

【0018】なお、原子比A/Bおよび原子百分率 $100C/(A+B)$ は、蛍光X線分析により測定することができる。

【0019】本発明においてY酸化物および/またはSc酸化物を含有させれば、圧電セラミックスの比抵抗をさらに減少させることができ、焦電効果による圧電特性の劣化をさらに低減できる。Y酸化物を Y_2O_3 に、Sc酸化物を Sc_2O_3 にそれぞれ換算して求めた両酸化物の合計含有量は、好ましくは0.3質量%未満、より好ましくは0.2質量%以下である。この合計含有量が多すぎると、比抵抗が低くなりすぎて分極が困難となる。一方、比抵抗低減効果を十分に発揮させるためには、上記合計含有量を0.05質量%以上とすることが好ましい。

【0020】なお、Y酸化物をLn酸化物と共に含有することにより、共振周波数の温度特性が向上し、しかも、十分に大きい Q_{max} が得られる。

【0021】また、Co酸化物を含有させることによっても Q_{max} を向上させることができる。 Q_{max} 向上効果を十分に発揮させるためには、Co換算の含有量を0.1質量%以上とすることが好ましい。ただし、Co酸化物の含有量が多すぎると、比抵抗が大きくなって分極が難しくなる。そのため、Co換算の含有量は、好ましくは0.7質量%未満とし、より好ましくは0.5質量%以下とする。

【0022】本発明の圧電セラミックスは、ピスマス層状化合物である $M^{1+}Bi,Ti,O_3$ 型結晶を含み、実質的にこの結晶から構成されていることが好ましいが、完全に均質でなくても、例えば異相を含んでいてもよい。この圧電セラミックス中において、Lnは $M^{1+}Bi,Ti,O_3$ 型結晶の M^{1+} サイトを主に置換していると考えられるが、一部が他のサイトを置換していてもよく、また、一部が結晶粒界に存在していてもよい。

【0023】本発明の圧電セラミックスの全体組成は、 $a \geq 0$ として、一般に $(M^{1+}_{1-a}, Ln_a)Bi,Ti,O_3$ 、付近の組成にMnOが付加されたものとすればよく、Co酸化物を含有する場合には、これにさらにCoOが付加されたものとすればよい。ただし、A/Bが前記した限定範囲内にある限り、例えばTiに対する $M^{1+}+Ln$ の比率やTiに対するBiの比率が、化学量論組成から $\pm 5\%$ 程度ずれていてもよい。例えば、Tiに対するBiの比率をより高くすることで、 Q_{max} をより高くすることが可能である。また、酸素量も、金属元素の価数や酸素欠陥などに応じて変化し得る。

【0024】また、本発明の圧電セラミックスには、不純物ないし微量添加物としてPb酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物等が含有されていてもよいが、これらの酸化物の含有量は、 PbO, Cr_2O_3, Fe_2O_3 などの化学量論組成の酸化物に換算してそれぞれ全体の0.5質量

%以下であることが好ましく、これらの酸化物の合計でも0.5質量%以下であることがより好ましい。これらの酸化物の含有量が多すぎると、圧電特性が損なわれることがある。なお、圧電セラミックス中にはPbが含まれないことが最も好ましいが、0.5質量%程度以下の含有量であれば実質的に問題はない。

【0025】本発明の圧電セラミックスの結晶粒は、紡錘状ないし針状である。その平均結晶粒径は特に限定されないが、長軸方向において、好ましくは $1 \sim 10 \mu m$ 、より好ましくは $3 \sim 5 \mu m$ である。

【0026】上記組成の圧電セラミックスのキュリー点は、少なくとも $380^\circ C$ 以上とすることができ、 $430^\circ C$ 以上とすることも容易である。

【0027】本発明の圧電セラミックスは、レゾネータ、高温用センサ等に好適である。使用モードは特に限定されず、例えば厚み縦振動や厚みすべり振動等のいずれのモードも利用可能である。

【0028】製造方法

次に、本発明の圧電セラミックスを製造する方法の一例を説明する。

【0029】まず、出発原料として、酸化物、または、焼成により酸化物に変わりうる化合物、例えば、炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩等、具体的には $M^{1+}CO_3, Bi_2O_3, TiO_2, La_2O_3, MnO_2, MnCO_3$ 等の粉末を用意し、これらをボールミル等により湿式混合する。

【0030】次いで仮焼する。なお、通常、仮焼前に仮成形する。仮焼温度は、好ましくは $700 \sim 1000^\circ C$ 、より好ましくは $750 \sim 850^\circ C$ である。仮焼温度が低すぎると、化学反応が十分に終了せず、仮焼が不十分となる。一方、仮焼温度が高すぎると、仮成形体が焼結し始めるため、その後の粉碎が困難となる。仮焼時間は特に限定されないが、通常、 $1 \sim 3$ 時間とすることが好ましい。

【0031】得られた仮焼物をスラリー化し、ボールミル等を用いて湿式粉碎する。この粉碎により得られる粉末の平均粒径は特に限定されないが、その後の成形のしやすさを考慮すると、 $1 \sim 5 \mu m$ 程度とすることが好ましい。

【0032】湿式粉碎後、仮焼物の粉末を乾燥し、乾燥物に水を少量($4 \sim 8$ 質量%程度)添加した後、 $100 \sim 400 MPa$ 程度の圧力でプレス成形して、成形体を得る。この際、ポリビニルアルコール等のバインダを添加してもよい。

【0033】次いで、成形体を焼成し、圧電セラミックスを得る。焼成温度は好ましくは $1100 \sim 1250^\circ C$ の範囲から選択し、焼成時間は好ましくは $1 \sim 5$ 時間程度とする。焼成は大気中で行ってもよく、大気中よりも酸素分圧の低い雰囲気や高い雰囲気、あるいは純酸素雰囲気中で行ってもよい。

【0034】焼成後、分極処理を施す。分極処理の条件は、圧電セラミックスの組成に応じて適宜決定すればよいが、通常、分極温度は150～250℃、分極時間は1～30分間、分極電界は抗電界の1.1倍以上、好ましくは1.5倍以上とすればよい。

【0035】

【実施例】実施例1

以下の手順で、表1および表2に示す圧電セラミックスサンプルを作製した。

【0036】出発原料として、SrCO₃、Bi₂O₃、TiO₂、La₂O₃、MnCO₃の各粉末を、最終組成が(Sr_{0.9}La_{0.1})Bi₄Ti₄O₁₃付近となり、かつMnOを含有するように配合し、純水中でジルコニアボールを利用したボールミルにより10時間湿式混合した。

【0037】次いで、混合物を十分に乾燥し、プレス成形した後、800℃で2時間仮焼した。得られた仮焼物をボールミルで粉砕した後、乾燥し、バインダ（ポリビニルアルコール）を加えて造粒した。得られた造粒粉を一軸プレス成形機を用いて29.4MPaの荷重を加え、厚さ約1.5mmの薄板状に成形した。得られた成形体に熱処理を施してバインダを揮発させた後、1230℃で4時間焼成した。

【0038】次に、各焼結体の元素含有量を、蛍光X線分析により測定した。この測定結果から、前記したA/Bおよび100C/(A+B)を求めた。結果を表1および表2に示す。

【0039】次に、焼結体を厚さ500μmとなるまでラップ研磨し、さらに、平面寸法が15mm×15mmとなるように切断した。

【0040】次に、焼結体の両面にCu電極を蒸着により形成し、比抵抗を測定した。上記焼結体の室温における比抵抗は10¹²Ωcm程度であるため、測定の際に電流がほとんど流れず、測定精度が低くなる。そのため本実施例では、250℃のシリコンオイルバス中で比抵抗を測定した。

【0041】次いで、250℃のシリコンオイルバス中において、焼結体に1.5×E_c (MV/m)以上の電界を1分間印加して分極処理を施し、圧電セラミックスサンプルを得た。なお、上記E_cは、250℃における各焼結体の抗電界である。

【0042】次いで、Cu電極を除去した後、各サンプルをラップ研磨して厚さ435μmの薄板を得た。この薄板の両面にAg電極を蒸着により形成し、ヒューレットパッカード社製インピーダンスアナライザHP4194Aによる測定を行い、共振反共振法を利用して厚み縦方向電気機械結合係数(k_t)を求めた。なお、k_tは下記式により算出した。

【0043】

【数1】

$$k_t^2 = (\pi/2) \times (f_r/f_a) \times \tan\{(\pi/2) \times (\Delta f/f_a)\}$$

f_r:共振周波数、f_a:反共振周波数、Δf: f_a-f_r

【0044】次いで、各サンプルに対し、-40～85℃の雰囲気交互にそれぞれ88回ずつ曝す熱衝撃試験を行った。この熱衝撃試験後に、再び電気機械結合係数(k_t)を測定した。

【0045】熱衝撃試験前の電気機械結合係数をk_{t0}、熱衝撃試験後の電気機械結合係数をk_{t1}とし、その変化率Δk_tを

$$\Delta k_t = (k_{t1} - k_{t0}) / k_{t0}$$

により求めた。結果を表1および表2に示す。

【0046】

【表1】

表 1				
サンプル No.	A/B	100C /(A+B)	比抵抗 (×10 ⁸ Ωcm)	Δk _t (%)
101(比較)	1.285*	0.659	0.100	分極不可
102	1.260	0.663	1.00	-0.051
103	1.256	0.663	4.47	-0.088
104	1.254	0.660	6.97	-1.45
105	1.253	0.661	14.4	-2.09
106	1.251	0.658	19.9	-6.19
107	1.249	0.662	24.8	-9.84
108(比較)	1.245*	0.663	32.0	-13.47
109(比較)	1.242*	0.662	81.5	-18.91
110(比較)	1.240*	0.662	84.4	-13.70

*: 限定範囲外

【0047】

【表2】

表 2				
サンプル No.	A/B	100C /(A+B)	比抵抗 (×10 ⁸ Ωcm)	Δk _t (%)
201(比較)	1.254	0.159*	56.7	-24.5
202	1.254	0.532	12.8	-1.67
203	1.254	0.594	9.74	-0.76
204	1.254	0.718	5.35	0.34
205	1.254	0.780	1.77	0.57
206	1.254	0.842	1.24	0.51
207	1.254	0.917	1.79	0.98
208(比較)	1.254	1.526*	0.091	分極不可

*: 限定範囲外

【0048】表1および表2から本発明の効果が明らかである。すなわち、サンプルの組成を本発明で限定する

範囲内とすることにより比抵抗が低くなり、その結果、 Δk_t の絶対値が低く抑えられている。

【0049】なお、表1および表2に示す各サンプルにおいて、キュリー点は500℃以上であり、厚み縦振動の3次高調波モードでの Q_{max} は10以上であった。また、熱衝撃試験によってキュリー点は変化しなかった。また、各サンプルを粉末X線回折法により解析したところ、 $SrBi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶の単一相となっていることが確認された。

【0050】実施例2

出発原料として、 $CaCO_3$ 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 La_2O_3 、 $MnCO_3$ の各粉末を、最終組成が $(Ca_{0.9}, La_{0.1})Bi_4Ti_4O_{15}$ 付近となり、かつ MnO を含有するように配合した。また、焼成温度は1200℃とした。また、分極条件は、150℃、16kV/mm、1000秒とした。これら以外の条件は実施例1と同様とし、サンプルを作製した。これらのサンプルについて実施例1と同様な測定を行った。結果を表3に示す。

【0051】

【表3】

表 3

サンプル No.	A/B	100C /(A+B)	比抵抗 ($\times 10^6 \Omega cm$)	Δk_t (%)
301	1.253	0.765	15	-4.79
302	1.253	0.892	5.8	-1.27

*

表 4

サンプル No.	A/B	100C /(A+B)	Y_2O_3 (質量%)	比抵抗 ($\times 10^6 \Omega cm$)	Δk_t (%)
401	1.253	0.765	0.1	13	-4.34
402	1.253	0.892	0.1	5.1	-0.88
403	1.253	0.892	0.2	4.0	-0.72

【0056】表4から、 Y_2O_3 添加により比抵抗がさらに低くなり、その結果、 Δk_t の絶対値がより低く抑えられることがわかる。なお、 Y_2O_3 の少なくとも一部に替えて Sc_2O_3 を用いたところ、比抵抗低減および Δk_t の絶対値低下が認められた。

【0057】表4に示す各サンプルにおいて、キュリー

*【0052】表3から、元素 M^{1+} がCaである場合にも本発明が有効であることがわかる。

【0053】表3に示す各サンプルにおいて、キュリー点は500℃以上であり、厚み縦振動の3次高調波モードでの Q_{max} は15以上であった。また、熱衝撃試験によってキュリー点は変化しなかった。また、各サンプルを粉末X線回折法により解析したところ、 $CaBi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶の単一相となっていることが確認された。

10 【0054】実施例3

出発原料として、 $CaCO_3$ 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 La_2O_3 、 $MnCO_3$ 、 Y_2O_3 の各粉末を、最終組成が $(Ca_{0.9}, La_{0.1})Bi_4Ti_4O_{15}$ 付近となり、かつ MnO および Y_2O_3 を含有するように配合した。これ以外の条件は実施例2と同様とし、サンプルを作製した。これらのサンプルについて実施例1と同様な測定を行った。結果を表4に示す。なお、表4には Y_2O_3 含有量も示してある。

【0055】

20 【表4】

点は500℃以上であり、厚み縦振動の3次高調波モードでの Q_{max} は16以上であった。また、熱衝撃試験によってキュリー点は変化しなかった。また、各サンプルを粉末X線回折法により解析したところ、 $CaBi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶の単一相となっていることが確認された。